

ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

Patent number: JP11145009
Publication date: 1999-05-28
Inventor: HIRAHARA SATOSHI; SUZUKI MITSUO; OKUYAMA KOHEI
Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP
Classification:
- **International:** H01G9/058; H01G9/058; (IPC1-7): H01G9/058
- **European:**
Application number: JP19970301913 19971104
Priority number(s): JP19970301913 19971104

Report a data error here

Abstract of JP11145009

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain durability at the time of applying a high voltage and increase energy density, by optimizing material for adjusting the natural potential of activated carbon electrodes and its loadings, and setting the potentials of a positive pole and a negative pole at the time of applying the maximum voltage to be in the range that decomposition due to oxidation or reducing reaction of non-aqueous electrolyte is not generated. **SOLUTION:** In an electric double layer capacitor, non-aqueous solution is used as electrolyte and activated carbon electrodes are used as both poles. When electrodes whose natural potential is reduced by setting the amount of Li in both activated carbon electrodes to be 0.02-2 wt.% are used, the adjustment in a potential range that decomposition of the non-aqueous electrolyte is hardly generated is enabled, by setting the potential of a positive pole side in the electrolyte at the time of applying the maximum allowable voltage to the activated carbon electrodes to be 3.5-4.2 V (to Li/Li^+), and by setting the potential of a negative pole side to be 0.1-0.8 V (to Li/Li^+). In order to increase the capacitance of the electric double layer capacitor, it is preferable that activated carbon whose specific surface area is large is used as activated carbon before Li is introduced.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-145009

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月28日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 G 9/058

識別記号

F I

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-301913

(22) 出願日 平成9年(1997)11月4日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 平原 聡

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 鈴木 光雄

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 奥山 公平

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシター

(57) 【要約】

【構成】 非水系溶液を電解液とし、両極に活性炭電極を用いた印加電圧が3.35V以上の電気二重層キャパシターにおいて、活性炭電極両極中に含まれるLi量が0.02重量%以上2重量%以下であることを特徴とする電気二重層キャパシター。

【効果】 3.35V以上の高電圧を印加することができ、エネルギー密度を大幅に改善することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水系溶液を電解液とし、両極に活性炭電極を用いた最大許容印加電圧が3.35V以上の電気二重層キャパシターにおいて、活性炭電極両極中に含まれるLi量が0.02重量%以上2重量%以下であることを特徴とする電気二重層キャパシター。

【請求項2】 該活性炭電極に最大許容印加電圧を印加した時の該電解液中での正極側の電位が $L i / L i ^{+}$ を対極とした場合、3.5V以上4.2V以下であり、かつ該電解液中での負極側の電位が $L i / L i ^{+}$ を対極

とした場合、0.1V以上0.8V以下であることを特徴とする請求項1記載の電気二重層キャパシター。

【請求項3】 該Li量が0.2重量%以上である請求項1記載の電気二重層キャパシター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐電圧、エネルギー密度が大きく、急速充放電でき、耐久性に優れた電気二重層キャパシターに関する。

【0002】

【従来の技術】大電流で充放電できる電気二重層キャパシターは、電気自動車、補助電源等の用途に有望である。そのために、エネルギー密度が高く、急速充放電が可能であり、高電圧印加時の耐久性及び充放電サイクル耐久性に優れた電気二重層キャパシターの実現が望まれている。

【0003】キャパシターのセルに蓄積されるエネルギーは、 $1/2 \cdot C \cdot V^2$ で算出され、Cはセル当たりの容量(F)、Vはセルに印加可能な電圧(V)である。印可可能電圧Vは、その値の二乗がエネルギーに反映されるため、エネルギー密度の向上にはキャパシターに印加する電圧を上げるの効果的であるが、大きな電圧では電解液の分解が起こる。

【0004】そのため、従来の電気二重層キャパシターでは使用する電解液の溶媒と溶質の種類にもよるが、単位セルあたりの耐電圧は、非水系電解液の電気二重層キャパシターの場合、約2.4Vであり(特開平7-145001号公報)、2.5V以上の高電圧で使用する、内部直列抵抗の増加あるいは静電容量の減少が短時間で発生する。そこで、正負側の電極、セパレータ、電解液、容器等を詳細に検討し、2.5V~2.8Vの電圧を印加することが試みられている。例えば、フェノール樹脂、石油コークス等をKOH賦活して得られる活性炭を用いた電極を不活性雰囲気中で熱処理して耐久性は向上するさせる方法や、原料を選定した結果、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂の場合に耐久性がわずかに向上したこと(特開平8-162375号公報)、キャパシターの集電体に多孔質アルミニウムを用いて耐久性向上を図る手法(特開平8-339941号公報)等が知られている。

【0005】エネルギー密度を大きくするため、印加電圧を3V以上にする方法としては、特開平8-107048号公報にリチウム箔を接触させてリチウムを吸蔵させた黒鉛電極を負極に、活性炭を正極に、リチウムイオンを溶質に含んだ電解液を用いたキャパシターや特開平9-232190号公報では、活性炭粉末を含む分極性電極材料にステンレス鋼繊維の集電体が混在状態で組み合わせ合わせたものを正極としたキャパシターが提案されている。また、特開平9-205041号公報では、電解液に2-メチルスルホランを溶媒の主体とする電解液を用いて、耐電圧の向上を図っている。

【0006】

【発明が解決すべき課題】しかしながらこれらの例は、いずれの程度の差こそあれ満足すべきものではなかった。例えば前述の、フェノール樹脂、石油コークス等をKOH賦活して得られる活性炭を用いた電極を不活性雰囲気中で熱処理する方法では、同時に初期静電容量も小さくなるという問題があった。また、特開平8-162375号公報、特開平8-339941号公報の方法では、根本的には耐久性を改善することはできないと言ってよい。印加電圧を3V以上にするることによるエネルギー密度向上策として、特開平9-232190号公報、特開平9-205041号公報は、最大の印加電圧は3.3Vであり、それより大きい電圧を印加することができない。また、特開平8-107048号公報の方法では、電極-電解液間で酸化還元反応を伴うため、耐久性に問題がある。また、負極(非分極性電極)にリチウムを含有するため、未充電の状態ですでに正極(分極性電極)は約3Vであり、記載の実施例のように4.3Vまで電圧を印加した場合の充電による電位変化は1.3V程度となる。従って、キャパシターとして使用した場合のエネルギー密度は通常のキャパシターより小さくなる。

【0007】従来の電気二重層キャパシターに用いられた活性炭電極では、2.5Vを越える高電圧の連続印加によって、ガス発生あるいは分極性電極上への反応生成物の付着が発生していた。これが、原因となって、著しい内部抵抗の増加あるいは静電容量の減少を起こすという欠点を有していた。そこで、本発明者らは、特開平9-183670号公報において、炭素質電極の自然電位を任意に調節して充電時の電位を、電解液の高電位側(酸化側)の実質的な分解開始電圧以下にすることにより、電解液の分解が抑制され、電気二重層キャパシターの印加可能電圧、及び耐久性が改善できることを提案している。

【0008】これについて、簡単に説明する。代表的な非水系の電解液である4級アルキルアンモニウム塩のブロビレンカーボネート溶液の実質的に炭素質物質からなる電極を用いた場合、電解液の酸化側の分解開始電圧は4.4V(対 $L i / L i ^{+}$)付近であると言われている。

る。一方、通常の活性炭電極の自然電位は3V（対 Li/Li^+ ）付近であり、キャパシターの印加電圧が2.8Vの場合、充電後の正極側の分極は約1.4Vとなり、酸化側の電位は4.4V（対 Li/Li^+ ）以上を示し、電解液の電気化学的分解がおこると考えられる。その結果、従来の活性炭電極を用いた場合、その電解液の分解により発生するガス等により容量は低下するため、長期間使用した場合に耐久性に問題であった。現行の電気二重層キャパシターの印加電圧2.5V以上で使用した場合、耐久性が低いのはキャパシターの正極、負極の電位変化と電解液の分解電圧との関係にある。従って、特願平9-183670号の発明では活性炭電極の自然電位を下げた充電後の正極側の電位が電解液の酸化分解開始電圧以下とすることにより、キャパシターの実質的な印加可能電圧が大幅に増加し、エネルギー密度を向上できることを見出した。

【0009】しかしながら、高いエネルギー密度を有し且つ高い耐久性を示す活性炭電極の自然電位の調節に最適な物質及びその添加量については不明であった。また、キャパシター用活性炭電極の最大電圧を印加した際の電解液の分解が起こりにくい正極、負極の適切な電位についても不明であった。

【0010】

【発明が解決するための手段】そこで、本発明者らは、上記の課題を検討すべく鋭意検討した結果、従来の電解液を分解しにくいものにしたたり、電極の不純物を低減させたりするという方法とは異なる抜本的解決方法として、非水系溶液を電解液とし、両極に活性炭を用いた印加電圧が3.35V以上とすることが可能な電気二重層キャパシターにおいて、活性炭電極の自然電位を調節する物質及びその添加量を最適化して、最大電圧を印加した時の正極および負極の電位を非水系電解液の酸化または還元反応による分解が起こらない範囲にすることにより、高電圧印加時の耐久性を有し、かつ、エネルギー密度が大きいキャパシターが得られることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、3.35V以上の高電圧時の耐久性に優れ、かつエネルギー密度の大きい電気二重層キャパシターを提供することであり、かかる目的は、活性炭電極両極中に含まれる Li 量が0.02重量%以上2重量%以下とし、かつ、活性炭電極に最大許容印加電圧を印加した時の該電解液中での正極側の電位が Li/Li^+ を対極とした場合、3.5V以上4.2V以下であり、かつ該電解液中での負極側での電位が Li/Li^+ を対極とした場合、0.1V以上0.8V以下とすることにより容易に達成される。尚、最大許容印加電圧とは、電解液が分解したりする等、キャパシターに実用上、不可逆なダメージを与えることなく印加できる最大電圧のことを言う。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

本発明を最大の特徴は、非水系溶液を電解液とし、両極に活性炭電極を用いた電気二重層キャパシターにおいて、活性炭電極両極中の Li 量が0.02重量%以上2重量%以下として自然電位を下げた電極を用いると活性炭電極に最大許容電圧を印加した時の該電解液中での正極側の電位が、3.5V以上4.2V以下（対 Li/Li^+ ）であり、かつ負極側での電位が0.1V以上0.8V以下（対 Li/Li^+ ）とすることにより、3.35V以上の高電圧を印加してもキャパシターの破壊が生じず、エネルギー密度を大幅に改善することができる点にある。

【0012】本発明において、活性炭電極中へリチウムを導入することにより、電極の自然電位を下げる手法は特に限定するものではないが、電気化学的手法、化学的手法、物理的手法等により電極体に添加することが可能である。例えば、簡便な方法の一つとして、非常に卑な金属である金属リチウムまたはリチウムを含む物質からなるリチウム含有電極、活性炭を主とする炭素質電極、セバレータ及び非水系電解液で構成される電気化学セルにおいて、リチウム含有電極と炭素質電極を短絡またはリチウム含有電極を正極、炭素質電極を負極として充電することにより活性炭電極中にリチウムを導入させることができる。リチウムを含む物質としては、特に限定するものではないが、例えば、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金等のリチウムを含む合金、リチウム金属間化合物、リチウムを含むマンガノ酸化物、コバルト酸化物、ニッケル酸化物、バナジウム酸化物等の複合酸化物、リチウムを含む硫化チタン、セレン化ニオブ、硫化モリブデン等のカルコゲナイト、リチウムを含む炭素から選ばれる少なくとも1つ以上の物質を用いることが好ましい。卑な電位をもつ金属として、リチウム以外に、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属、イットリウム、ネオジウム等の希土類金属または、これらの金属を含む物質をリチウムの場合と同様に自然電位を下げる物質として用いてもよい。

【0013】こうして得たリチウムが導入された活性炭電極を少なくとも1つの極に用いて、電気二重層キャパシターを組み立てる。一方の極のみリチウムが導入された活性炭電極を用いると、動作が不安定になるため好ましくない。電極中の微量なリチウム量の定量は、ICP発光分析装置、原子吸光分光光度計等を用いることにより可能である。リチウムを添加した電極体の充電後の正極及び負極の電位測定は、通常の電気化学的手法を用いて行われる。非水系での電位測定は、水溶液での標準水素電極のような電位基準は厳密には定義されていないが、実際には、銀-塩化銀電極、白金電極、リチウム電極等の電極を用いて一般に広く行われている。本発明においても同様な方法で測定可能である。

【0014】電極中のリチウムの含有量を0.01重量

%以上2重量%以下、特に好ましくは0.2重量%以上、2重量%以下にすることにより、活性炭の高密度、比表面積、表面性状等により若干異なるにしても、活性炭電極の充電後の電位が、正極側（酸化側）が3.8V以上4.2V以下（対Li/Li⁺）かつ負極側（負極側）での電位が0.1V以上0.8V以下（対Li/Li⁺）となり非水系電解液の分解が起こりにくい電位範囲に調節することができる。特に、キャパシター用電極に好適な比表面積が約300～2300m²/gの活性炭を電極に用いる場合、リチウムの含有量が0.01重量%以上1.50重量%以下より好ましくは0.2重量%以上、2重量%以下であることが好ましい。リチウムの含有量が2重量%より大きい場合、キャパシターの充放電時に、電極上への金属リチウム、リチウム化合物の析出がおこり容量の低下を起す場合がある。

【0015】リチウムを導入する前の活性炭は、電気二重層キャパシターを大容量とするために比表面積の大きな活性炭を用いるのが好ましい。活性炭の比表面積は大きすぎると高密度が低下してエネルギー密度が低下するので、200～3000m²/gが好ましく、さらに好ましくは300～2300m²/gである。活性炭の原料としては、植物物系の木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液、化石燃料系の石炭、石油重質油、あるいはそれらを熱分解した石炭および石油系ピッチ、タールピッチを紡糸した繊維、合成高分子、フェノール樹脂、フuran樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤ等多種多用である。これらの原料を炭化後、賦活するが、賦活法は、ガス賦活と薬品賦活に大別される。ガス賦活法は、薬品賦活が化学的な活性化であるのに対して、物理的な活性化ともいわれ、炭化された原料を高温で水蒸気、炭酸ガス、酸素、その他の酸化ガスなどと接触反応させて、活性炭が得られる。薬品賦活法は、原料に賦活薬品を均等に含浸させて、不活性ガス雰囲気中で加熱し、薬品の脱水および酸化反応により活性炭を得る方法である。使用される薬品としては、塩化亜鉛、りん酸、りん酸ナトリウム、塩化カルシウム、硫化カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、炭酸カルシウム等がある。活性炭の製法に関しては、上記に各種あげたが、特に問わない。活性炭はの形状は、破碎、造粒、顆粒、繊維、フェルト、織物、シート状等各種の形状があるが、いずれも本発明に使用することができる。これらの活性炭のうち、KOHを用いた薬品賦活で得られる活性炭は、水蒸気賦活品と比べて容量が大きい傾向にあることから、特に好ましい。さらに好ましくは、水蒸気賦活後にKOH賦活することである。

【0016】賦活処理後の活性炭を、窒素、アルゴン、ヘリウム、キセノン等の不活性雰囲気下で、500～2

500℃、好ましくは700～1500℃で熱処理し、不要な表面官能基を除去したり、炭素の結晶性を発達させて電子伝導性を増加させても良い。粒状の活性炭の場合、電極の高密度の向上、内部抵抗の低減という点で、平均粒子径は30μm以下が好ましい。活性炭を主体とする分極性電極は、活性炭、導電剤とバインダーから構成される。分極性電極は、従来より知られている方法により成形することが可能である。例えば、活性炭とアセチレンブラックの混合物に、ポリテトラフルオロエチレンを添加・混合した後、プレス成形して得られる。また、導電剤、バインダーを用いず、活性炭のみを焼結して分極性電極とすることも可能である。電極は、薄い塗布膜、シート状または板状の成形体、さらには複合物からなる板状成形体のいずれであっても良い。

【0017】分極性電極に用いられる導電剤として、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、天然黒鉛、熱膨張黒鉛、炭素繊維、酸化ルテニウム、酸化チタン、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバーからなる群より選ばれる少なくとも一種の導電剤が好ましい。少量で効果的に導電性が向上する点で、アセチレンブラック及びケッチェンブラックが特に好ましく、活性炭との配合量は、活性炭の高密度により異なるが多すぎると活性炭の割合が減り容量が減少するため、活性炭の重量の5～50%、特に10～30%程度が好ましい。バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリイミド、石油ピッチ、石炭ピッチ、フェノール樹脂のうち少なくとも1種類以上用いるのが好ましい。

【0018】集電体は電気化学的及び化学的に耐食性があればよく、特に限定するものではないが、例えば、正極ではステンレス、アルミニウム、チタン、タンタルがあり、負極では、ステンレス、ニッケル、銅等が好適に使用される。非水系電解液の溶質は特に限定するものではないが、R₄N⁺、R₄P⁺（ただし、RはC₁～C₂₀で示されるアルキル基）、トリエチルメチルアンモニウムイオン等でなる第4級オニウムカチオン及び、リチウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属カチオンと、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、またはCF₃SO₃⁻なるアニオンとを組み合わせた塩を使用するのが好ましい。これらの塩の非水系電解液中の濃度は電気二重層キャパシターの特性が十分引き出せるように、0.1～2.5モル/リットル、特に、0.3～2.0モル/リットルが好ましい。また、非水系電解液の溶質は特に限定するものではないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、メチルスルホラン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、N-メチルオ

キサゾリジノン、ジメチルスルホキシド、及びトリメチルスルホキシドから選ばれる1種類以上からなる有機溶媒が好ましい。電気化学的及び化学的安定性、電気伝導性に優れる点から、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、メチルスルホラン、γ-ブチロラクトンから選ばれる1種類以上の有機溶媒が特に好ましい。高い耐電圧が得られるように、非水系電解液中の水分は200ppm以下、さらには50ppm以下が好ましい。

【0019】

【実施例】以下、本発明を具体的な実施例で説明するが、本発明は以下の実施例により限定されない。

（実施例1）はじめに、活性炭電極へのリチウムの添加方法について述べる。KOH賦活処理して得られたリチウム元素を含まないコークス系活性炭粉末（比表面積1550m²/g、平均粒子径10μm）80重量%、アセチレンブラック10重量%、ポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物を混練した後、日本分光製鋳削成型器を用い、油圧プレスで直径10mm、厚さ0.5mmとなるように50kgf/cm²の圧力で加圧成形して円盤状の成型体を得た。この成型体を0.1torr以下の真空中、300℃で3時間乾燥し電極体とした。この方法で作製した2枚の電極の間に三菱化学製ポリエチレン製セパレータを入れた後、集電体に使う白金板2枚で全体を挟み込み、さらに集電体、活性炭電極、セパレータがよく接触するように一番外側から2枚の厚さ5mmで4個のボルト孔をもつテフロン板で挟み込んで、オープンセル型キャパシターを組み立てた。こうして得たオープンセル型キャパシターと白金板の先端に金属リチウム箔を圧着することにより作製したリチウム極をピーカー内の1モル/リットルの濃度のLiBF₄のプロピレンカーボネート溶液中に浸漬させた。次に、リチウム極と活性炭電極をリード線でつなぎ、約1時間短絡させた。その後、電極部を分解して活性炭電極体2枚を取り出した。得た活性炭電極中のリチウム含有量をバリアンインストルメントリミテッド社製Spectra AA-40P型原子吸光分光光度計により定量したところ、0.26重量%であった。また、オープンセル型キャパシターに北斗電工製充放電装置「HJ201-B」を用いて、室温下で3.4Vの電圧を1時間印加した後の正極側の電位は4.0V（対Li/Li⁺）、負極側の電位は0.6V（対Li/Li⁺）を示した。同様に、3.8Vを印加した場合、正極側は、4.2V（対Li/Li⁺）、負極側は0.4V（対Li/Li⁺）の電位を示した。

【0020】次に、リチウムを添加した活性炭電極を用いたキャパシターの作製方法について述べる。上記の方法で得たリチウムを含有する活性炭電極2枚に1モル/

リットルの濃度の（C₂H₅）、NBF₄のプロピレンカーボネート+エチレンカーボネート溶液を充分に含浸させたものを各々正極、負極とし、ポリエチレンセパレータを両極間に配置して図1に示すようなコインセル型電気二重層キャパシターを得た。得た電気二重層キャパシターに、北斗電工製充放電装置「HJ201-B」を用いて、室温下で3.4Vの電圧を1時間印加した後、1.16mAで1.0Vまで定電流放電して求めた初期のエネルギー密度は、15.1Wh/lであった。同様に3.8Vを印加したときのエネルギー密度は、19.2Wh/lであった。電圧印加条件下におけるキャパシターの長期的な作動信頼性を評価するため、このキャパシターを3.4Vの電圧を印加し、500時間経過後のエネルギー密度は14.5Wh/l（-4%）となり殆ど低下はなかった。また、印加電圧3.8Vで500時間経過後のエネルギー密度は、18.2Wh/l（-5%）であり初期の密度と比べて殆ど変化はなかった。

【0021】（実施例2）活性炭粉末を石炭ピッチをKOH賦活して得られたもの（比表面積1550m²/g、平均粒子径10μm）とした以外は実施例1と同様な電気二重層キャパシターを構成した。活性炭両極中のリチウム含有量は0.16重量%であった。3.4Vで充電後の正極側の電位は3.9V（対Li/Li⁺）、負極側の電位は0.5V（対Li/Li⁺）を示した。同様に、3.8Vで充電した場合、正極の電位は、4.1V（対Li/Li⁺）、負極側の電位は0.3V（対Li/Li⁺）を示した。得た電気二重層キャパシターの初期のエネルギー密度は、印加電圧3.4Vの場合では10.5Wh/l、印加電圧3.8Vの場合では、13.4Wh/lを示した。500時間後のエネルギー密度は、印加電圧3.4Vの場合では10.0Wh/l（-5%）、印加電圧3.8Vの場合では、12.5Wh/l（-7%）を示した。

【0022】（実施例3）活性炭粉末を石炭ピッチをKOH賦活して得られたもの（比表面積550m²/g、平均粒子径10μm）としたことと、キャパシターの電解液をトリエチルメチルアンモニウム系電解液とした以外は実施例1と同様な電気二重層キャパシターを構成した。活性炭両極中のリチウム含有量は0.20重量%であった。3.4Vで充電後の正極側の電位は3.9V（対Li/Li⁺）、負極側の電位は0.5V（対Li/Li⁺）を示した。同様に、3.8Vで充電した場合、正極の電位は、4.1V（対Li/Li⁺）、負極側の電位は0.3V（対Li/Li⁺）を示した。得た電気二重層キャパシターの初期のエネルギー密度は、印加電圧3.4Vの場合では16.6Wh/l、印加電圧3.8Vの場合では、23.3Wh/lを示した。500時間後のエネルギー密度は、印加電圧3.4Vの場合では16.0Wh/l（-4%）、印加電圧3.8Vの場合では、21.5Wh/l（-8%）を示した。

【0023】（比較例1）リチウム極と活性炭極の短絡処理を28時間行った以外は実施例1と同様な電気二重層キャパシターを構成した。活性炭両極中のリチウム含有量は2.3重量%であった。得た電気二重層キャパシターに3.4V及び3.8Vの電圧を印加したところ1時間以内に電圧降下が起こりエネルギー密度を測定することができなかった。

【0024】（比較例2）リチウム極と活性炭極の短絡処理を20秒間行った以外は実施例1と同様な電気二重層キャパシターを構成した。活性炭両極中のリチウム含有量は0.005重量%であった。また、3.4Vで充電後の正極側の電位は、4.5V（対 Li/Li^+ ）、負極側は1.1V（対 Li/Li^+ ）を示した。3.8Vで充電した場合、正極側は4.6V（対 Li/Li^+ ）、負極側は0.8Vを示した。得た電気二重層キャパシターの初期のエネルギー密度は、印加電圧3.4Vの場合では10.9Wh/l、印加電圧3.8Vの場合では、13.7Wh/lを示した。500時間後のエネルギー密度は、印加電圧3.4Vの場合では6.2Wh/l（-43%）、印加電圧3.8Vの場合では、6.4Wh/l（-53%）を示し、大幅なエネルギー密度の低下が見られた。

【0025】（比較例3）リチウム極と活性炭極の短絡処理を行わない以外は実施例1と同様な電気二重層キャ*

*バシターを構成した。3.4Vで充電後の正極側の電位は4.6V（対 Li/Li^+ ）、負極側は1.2V（対 Li/Li^+ ）を示した。得た電気二重層キャパシターの初期のエネルギー密度は、印加電圧3.4Vの場合では10.8Wh/l、印加電圧3.8Vの場合では、13.7Wh/lを示した。500時間後のエネルギー密度は、印加電圧3.4Vの場合では5.5Wh/l（-49%）、印加電圧3.8Vの場合では、5.5Wh/l（-60%）を示し、大幅なエネルギー密度の低下が見られた。

【0026】

【発明の効果】本発明により、3.35V以上の高電圧をかけることのできる電気二重層キャパシターを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の実施例1で測定用に用いたコインセル型キャパシターの模式図である。

【符号の説明】

- 1：ステンレス製容器のケース
- 2：活性炭成型体
- 3：ガスケット
- 4：セパレータ
- 5：活性炭成型体
- 6：ステンレス製容器の上蓋

【図1】

